

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

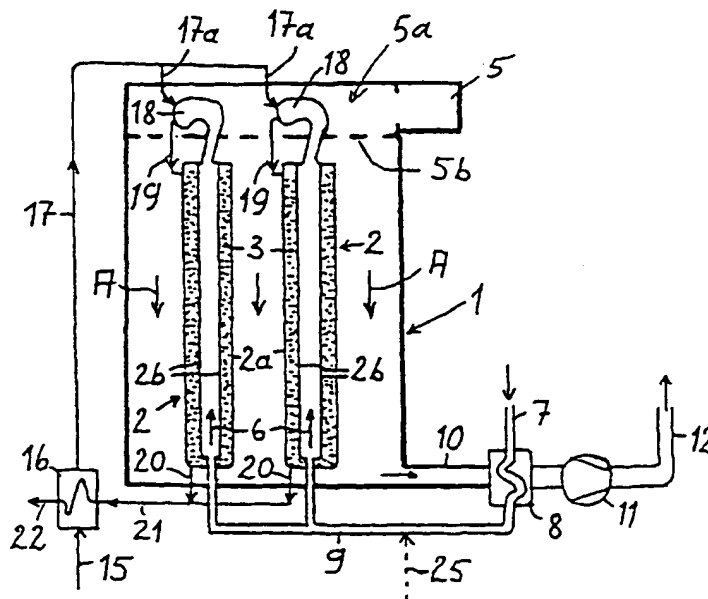
WO 01/34287 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 8/06, 19/24 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖSTERS, Peter, Hu-
bertus [NL/NL]; Magrette 1A, NL-4571 SR Axel (NL).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11016 (74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT
AG; Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt am
Main (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. November 2000 (08.11.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
- (30) Angaben zur Priorität:
199 53 641.4 9. November 1999 (09.11.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): METALLGESELLSCHAFT AG [DE/DE];
Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt am
Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY DEHYDRATING HYDROCARBONS IN A TUBE REACTOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN DEHYDRIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN IM RÖH-
RENREAKTOR



(57) Abstract: The invention relates to a grained dehydrating catalyst that is arranged in tubes (2) in bulk. Said tubes (2) are heated from the outside. Hydrocarbons are guided through the catalyst bulk (3). The temperatures in the catalyst bulk range from 400 to 750 °C. The tubes (2) are provided with a catalyst-free chamber in the interior thereof. Said chamber is surrounded by an inner tube (26) and is flown through by a heating fluid (6). In a preferred embodiment, the heating fluid (6) is provided with temperatures ranging from 500 to 800 °C when said fluid enters the catalyst-free chamber.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/34287 A1



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Körniger Dehydrierkatalysator ist als Schüttung in von aussen beheizten Röhren (2) angeordnet, die Kohlenwasserstoffe werden durch die Katalysatorausschüttung (3) geleitet, wobei die Temperaturen in der Katalysatorausschüttung im Bereich von 400 - 750 °C liegen. Die Röhren (2) weisen im Innern einen katalysatorfreien, von einem Innenrohr (26) umgebenen Raum auf, der von einem Heizfluid (6) durchströmt wird. Vorzugsweise hat das Heizfluid (6) beim Eintritt in den katalysatorfreien Raum Temperaturen im Bereich von 500 - 800 °C.

Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen
im Röhrenreaktor

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen im Röhrenreaktor, wobei körniger Dehydrierkatalysator als Schüttung in von außen beheizten Röhren angeordnet ist und die Kohlenwasserstoffe durch die Katalysatorschüttung geleitet werden, wobei die Temperaturen in der Katalysatorschüttung im Bereich von 400-750° C liegen.

Die katalytische Dehydrierung im Röhrenreaktor ist aus dem Europa-Patent 0 154 674 bekannt. Bei dieser Arbeitsweise werden nicht nur Dehydrierprodukte sondern in erheblichem Maße auch Koksablagerungen gebildet, welche das häufige Regenerieren des Katalysators notwendig machen. Die den Katalysator enthaltenden Röhren werden außen z.B. durch Verbrennungsgas beheizt, wobei

jedoch eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Katalysator nicht vermieden werden kann. Diese Ungleichmäßigkeit verstärkt die Koksbildung, welcher man in bekannter Weise durch Zugabe von Wasserdampf begegnen kann. Der Koks wirkt bekanntlich desaktivierend auf den Katalysator.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in der Katalysatorschüttung definierte Temperaturen einhalten und Temperaturunterschiede in radialer Richtung praktisch vermeiden zu können. Ferner soll es möglich sein, den Katalysator mit langen Standzeiten bei möglichst geringer Koksbildung betreiben zu können. Erfindungsgemäß wird dies beim eingangs genannten Verfahren dadurch erreicht, daß die Röhren im Innern einen katalysatorfreien, von einem Innenrohr umgebenen Raum aufweisen, der von einem Heizfluid durchströmt wird.

Dadurch daß beim erfindungsmaßen Verfahren die Katalysatorschüttung von innen und außen beheizt wird, lassen sich Temperaturdifferenzen im Katalysator minimieren. Auch ist die Durchwärmung des Katalysators nun kein Problem mehr und hohe Wandtemperaturen, besonders an der Außenwand der Röhre, können vermieden werden. Deshalb kann man für die Röhren einen kostengünstigen Stahl verwenden, auch vermeidet man Katalysatorschädigungen und unerwünschtes thermisches Cracken.

Es ist günstig, wenn die Temperaturen im Eintrittsbereich der Kohlenwasserstoffe in der Katalysatorschüttung möglichst niedrig gehalten werden, da dort die Gefahr der Koksbildung am größten ist. In der Katalysatorschicht steigt die Temperatur zum Ausgang hin allmählich an. Diese Temperaturführung macht es möglich, daß man mit einer relativ geringen Katalysatormenge auskommt und eine lange Standzeit des Katalysators erreicht. Dazu erreicht man auch eine verbesserte Selektivität und eine bessere

Konversion. Es empfiehlt sich, das durch das Innenrohr geführte Heizfluid auf Temperaturen im Bereich von 500-800°C vorzuwärmen, bevor es in den katalysatorfreien Raum eintritt und das Heizfluid im Gegenstrom zu dem durch die Katalysatorschüttung fließenden Produktstrom zu führen.

Es ist vorteilhaft, als Heizfluid überhitzten Wasserdampf zu verwenden, um die Katalysatorschüttung von innen zu heizen. Von diesem Wasserdampf kann man mindestens einen Teil nach Austritt aus dem katalysatorfreien Raum mit dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff mischen, bevor man das Einsatzgemisch in das jeweilige Rohr und durch die Katalysatorschüttung leitet. Die Menge an Wasserdampf, die man den zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffen zumischt, kann in einem weiten Bereich variieren und hängt vor allem auch von den Eigenheiten des verwendeten Dehydrier-Katalysators ab.

Bei den zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffen handelt es sich z.B. um gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2-20 C-Atomen pro Molekül oder auch Seitenketten von Aromaten. Bei der Dehydrierung wird molekularer Wasserstoff gebildet, so entsteht zum Beispiel aus Propan $C_3H_6 + H_2$. Um das Reaktionsgleichgewicht in Richtung auf die Bildung des dehydrierten Produkts zu verschieben, kann es zweckmäßig sein, den gebildeten Wasserstoff möglichst frühzeitig aus dem Produktgemisch zu entfernen. Eine Möglichkeit ist, die Innenrohre mindestens teilweise porös auszubilden, wobei Wasserstoff von der Katalysatorschüttung durch das Innenrohr in das Heizfluid diffundieren kann. Zusammen mit dem Heizfluid wird dieser Wasserstoff weggeführt. Es ist vorteilhaft, dem Heizfluid Sauerstoff in solcher Konzentration zuzumischen, so daß der von der Katalysatorschüttung kommende, durch das Innenrohr diffundierende Wasserstoff im Heizfluid vollständig oxidiert wird. Die dabei entstehende Temperatur-

Erhöhung kann dann für die Beheizung der Katalysatorschüttung genutzt werden. Ferner ist es möglich, auch das die Katalysatorschüttung umgebende äußere Rohr mindestens teilweise porös auszubildenden, so daß der in der Schüttung produzierte Wasserstoff mindestens teilweise nach außen gelangen kann. Die porösen Rohre, die in der geschilderten Weise Wasserstoff hindurch diffundieren lassen, bestehen üblicherweise aus Metall oder Keramik.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Es zeigt:

- Fig. 1 den Röhrenreaktor in schematischer Darstellung und
Fig. 2 einen Querschnitt durch eine Variante eines beheizten Rohrs.

Der Röhrenreaktor der Fig. 1 weist in einem Gehäuse (1) zahlreiche Röhren (2) auf, von denen in Fig. 1 nur zwei dargestellt sind. Jedes Rohr (2) weist ein Außenrohr (2a) und ein Innenrohr (2b) auf. Im Ringraum zwischen dem Außen- und Innenrohr befindet sich eine Schüttung (3) eines körnigen Dehydrierkatalysators. Üblicherweise haben die Außenrohre (2a) Durchmesser im Bereich von 10 bis 50 cm, der Abstand zwischen Außenrohr und Innenrohr (2b) liegt zumeist im Bereich von 1 bis 20 cm und vorzugsweise 2 bis 10 cm.

Zum Reaktorgehäuse (1) gehört eine Brennkammer (5), welche nicht dargestellte Zuleitungen für flüssigen oder gasförmigen Brennstoff und Luft aufweist. Das in der Kammer (5) erzeugte heiße Verbrennungsgas strömt zunächst in eine Verteilkammer (5a), dann abwärts durch eine gestrichelt angedeutete

Tragkonstruktion (5b) und beheizt die Außenrohre (2a) und damit die Katalysatorschüttung (3) von außen. Die Strömung des Verbrennungsgases ist durch die Pfeile (A) angedeutet. Die Innenrohre (2b) werden von einem Heizfluid durchströmt, das durch die Pfeile (6) angedeutet ist. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei dem Heizfluid um Wasserdampf, der durch die Leitung (7) herangeführt wird und den man im Wärmeaustauscher (8) überhitzt, bevor er von der Leitung (9) ausgehend auf die Röhren (2) verteilt wird. Der Wasserdampf, der in die Innenrohre (2b) eintritt, weist üblicherweise Temperaturen von 500-800°C und vorzugsweise mindestens 600°C auf.

Das Verbrennungsgas, das nach unten strömt, verläßt das Gehäuse (1) durch den Kanal (10), wird im Wärmeaustauscher (8) gekühlt und vom Gebläse (11) in eine Ableitung (12) gefördert. Im Gehäuse (1) liegen die Temperaturen des Verbrennungsgases üblicherweise bei 700-1400°C und vorzugsweise höchstens 1300°C.

Die zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffe kommen aus der Leitung (15) und werden im Wärmeaustauscher (16) vorgewärmt, bevor sie durch die Leitung (17) und die Zweigleitungen (17a) auf die Röhren (2) verteilt werden. In der Darstellung der Fig. 1 wird davon ausgegangen, daß die Kohlenwasserstoffe vor dem ersten Kontakt mit der Katalysatorschüttung mit Wasserdampf gemischt werden müssen. Die Notwendigkeit und die Menge der Wasserdampf-Zugabe hängt von den Eigenheiten des verwendeten Dehydrier-Katalysators ab. Gemäß Fig. 1 verläßt der als Heizfluid dienende Wasserdampf das Innenrohr (2b) und gelangt zunächst in eine zu jedem Rohr (2) gehörende Mischkammer (18). In dieser Mischkammer mündet auch die Zweigleitung (17a), durch welche die Kohlenwasserstoffe herangeführt werden. Das in der Mischkammer (18) gebildete Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf wird durch die Leitung (19) der Katalysatorschüttung (3) eines

jeden Rohrs (2) zugeführt. Die Eintrittstemperatur des Gemisches liegt üblicherweise im Bereich von 300-600°C und ist so hoch, daß die endotherme Dehydrierreaktion am Katalysator sofort beginnt. Die umzusetzende Mischung strömt in der Schüttung (3) abwärts im Gegenstrom zum aufwärts strömenden Wasserdampf im Innenrohr (2b). Diese Gegenstromführung hat den Vorteil, daß die höchsten Temperaturen des zur Beheizung dienenden Wasserdampfs im Bereich des Produktaustritts (20) liegen. Dadurch kann die Umsetzung im oberen Bereich der Schüttung (3) durch etwas niedrigere Temperaturen des im Innenrohr (2b) geführten Wasserdampfs gedämpft werden. Für die restliche Umsetzung im unteren Bereich der Katalysatorschüttung (3) stehen höhere Temperaturen des beheizenden Wasserdampfs zur Verfügung. Alternativ kann die Strömungsrichtung des Heizfluids (6) abwärts und die Produktströmung in der Schüttung (3) aufwärts gerichtet sein. Üblicherweise leitet man das Verbrennungsgas aus der Brennkammer (5) im Gleichstrom zur Produktströmung.

Das Produktgemisch verläßt die Rohre (2) durch den Auslaß (20) üblicherweise mit Temperaturen von 500-750°C. Es ist günstig, wenn die höchsten Temperaturen in der Schüttung (3) in der Nähe des Produktauslasses (20) liegen. Das in der Leitung (21) gesammelte Produktgemisch strömt zunächst durch den Wärmeaustauscher (16), wo es gekühlt wird. Dabei wird vorzugsweise dafür gesorgt, dass das Produktgemisch schnell gekühlt wird.

Das in der Leitung (22) abziehende Produktgemisch, welches die dehydrierten Kohlenwasserstoffe enthält, wird in an sich bekannter, nicht dargestellter Weise weiterbearbeitet, wobei man Produkt und Nebenprodukte z.B. destillativ trennt.

Der in Fig. 2 vergrößert dargestellte Querschnitt durch ein Rohr (2) mit Außenrohr (2a), Innenrohr (2b) und dazwischen angeordneter Katalysatorschüttung (3) weist zusätzlich im Innern einen Verdrängerkörper (4) auf. Der Verdrängerkörper (4) sorgt dafür, daß das im Innern des Innenrohrs (2b) strömende Heizfluid auch in relativ geringer Menge herangeführt werden kann und dennoch mit ausreichend hoher Strömungsgeschwindigkeit am Innenrohr entlang strömt. Der Verdrängerkörper (4) ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, er ist in der Ausführungsform der Figur 1 nicht vorhanden. Anstelle des Verdrängerkörpers (4) kann der ganze katalysatorfreie Raum innerhalb des Innenrohrs (2b) mit an sich bekannten Füllkörpern (z. B. Raschigringen) ausgefüllt sein.

Eine Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß man das Innenrohr (2b) und / oder das Außenrohr (2a) mindestens teilweise porös ausbildet, damit das jeweilige Rohr für Wasserstoff durchlässig wird. Um das Reaktionsgleichgewicht nach der Produktrichtung zu verschieben, ist es zweckmäßig, den gebildeten Wasserstoff möglichst rasch aus der Katalysatorschüttung (3) zu entfernen. Dies kann durch das poröse Rohr oder die porösen Rohre (2a), (2b) geschehen. Tritt Wasserstoff durch das Innenrohr (2b) in das im Innern strömende Heizfluid ein, so kann man diesen Wasserstoff durch Zugabe von Sauerstoff oxidieren. In Figur 1 ist diese Möglichkeit durch die gestrichelte Leitung (25) angedeutet, durch welche man Sauerstoff dem Wasserdampf der Leitung (9) zugibt. Im Innenrohr (2b) liefert die Oxidation des Wasserstoffs Energie, welche die Temperatur des Heizfluids erhöht und so zur intensiveren Beheizung der Katalysatorschüttung (3) beiträgt. Tritt der Wasserstoff durch poröse Außenrohre (2a) in das Verbrennungsgas ein, so verbrennt er dort ebenfalls unter Erhöhung der fühlbaren Wärme.

Beispiel:

In einer Laborapparatur, die der Fig. 1 der Zeichnung nahekommt, wird ein Einsatzgemisch, bestehend aus Propan und Wasserdampf, mit dem Molverhältnis 1:3 verarbeitet. Das einzige Rohr (2) weist eine Länge von 3 m, ein Innenrohr (2b) mit einem Durchmesser von 10 mm und ein Außenrohr (2a) mit einem Durchmesser von 75 mm auf. Der Dehydrierkatalysator, der den Raum zwischen dem Innenrohr und dem Außenrohr ausfüllt, besteht aus Gamma-Al₂O₃ mit 0,6 Gew.-% Pt, 8 Gew.-% K₂O und 2 Gew.-% Sn.

Die Beheizung des Innenrohrs (2b) von innen erfolgt durch Wasserdampf und liegt anfangs bei 800°C und am Ende bei 600 °C. Die Beheizung des Außenrohrs (2a) erfolgt elektrisch.

Das Einsatzgemisch tritt vorgewärmt auf 550°C in die Katalysatorschüttung ein; pro Stunde und pro Liter Katalysator leitet man 2 Liter Propan in die Katalysatorschüttung. Das abgezogene Produktgemisch hat eine Temperatur von 650°C, einen Druck von 1,3 bar und folgende Zusammensetzung (C-Bestandteile):

C ₃ H ₈	20,0 Mol -%
C ₃ H ₆	70,0 Mol -%
C ₂ H ₆	2,9 Mol -%
C ₂ H ₄	2,0 Mol -%
CH ₄	1,5 Mol -%
CO	1,2 Mol -%
CO ₂	3,2 Mol -%
<u>H₂</u>	<u>1,2 Mol -%</u>
Summe	100,0 Mol -%

Das Produkt enthält daneben noch Wasserstoff.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen im Röhrenreaktor, wobei körniger Dehydrierkatalysator als Schüttung in von außen beheizten Röhren angeordnet ist und die Kohlenwasserstoffe durch die Katalysatorschüttung geleitet werden, wobei die Temperaturen in der Katalysatorschüttung im Bereich von 400-750°C liegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Röhren im Innern einen katalysatorfreien, von einem Innenrohr umgebenen Raum aufweisen, der von einem Heizfluid durchströmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizfluid im katalysatorfreien Raum im Gegenstrom zur Strömung in der Katalysatorschüttung strömt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizfluid beim Eintritt in den katalysatorfreien Raum Temperaturen im Bereich von 500-800°C aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß überhitzter Wasserdampf als Heizfluid verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Heizfluid Wasserdampf verwendet wird, von welchem mindestens ein Teil nach Austritt aus dem katalysatorfreien Raum mit den zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffen gemischt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenrohre mindestens teilweise porös ausgebildet sind, wobei Wasserstoff von der Katalysatorschüttung durch das Innenrohr in das Heizfluid diffundiert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizfluid Sauerstoff enthält, durch welchen vom porösen Innenrohr kommender Wasserstoff mindestens teilweise oxidiert wird.
8. Verfahren an Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Röhren mindestens teilweise porös ausgebildet sind und Wasserstoff von der Katalysatorschüttung nach außen diffundiert.

Fig. 1

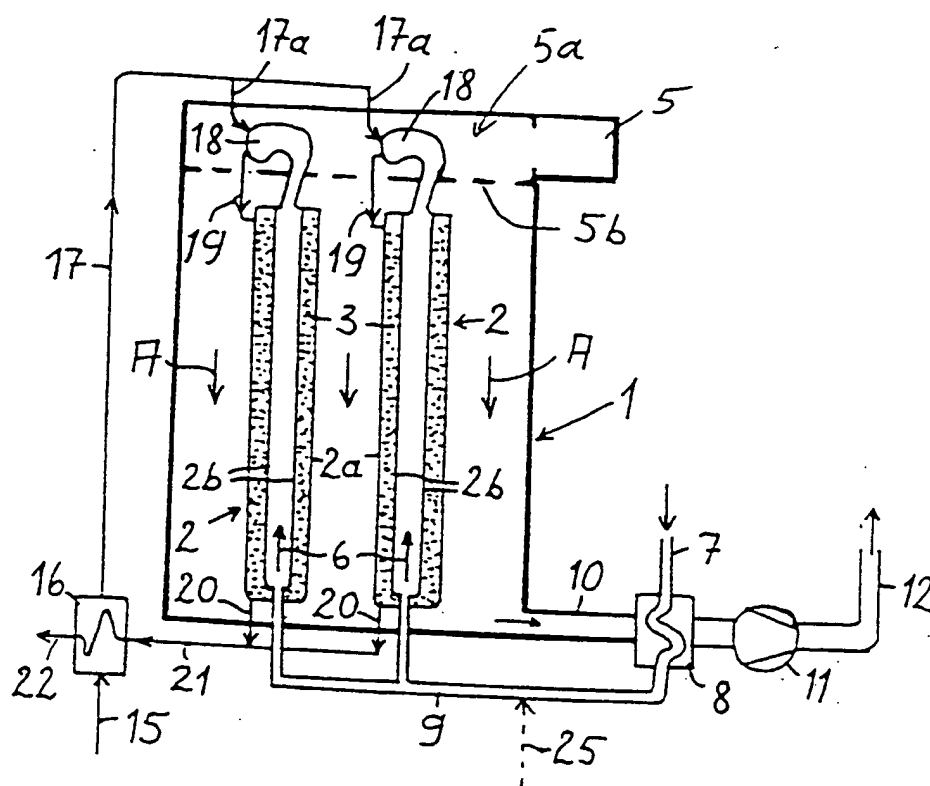
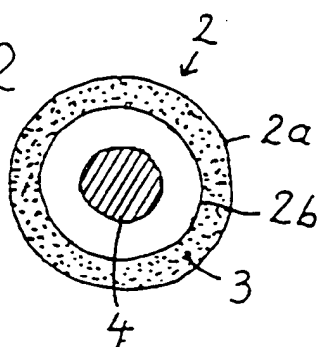


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J8/06 B01J19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 458 756 A (WATSON CHARLES C) 11 January 1949 (1949-01-11) the whole document ---	1
A	GB 330 872 A (FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) 19 June 1930 (1930-06-19) the whole document ---	1-3,6
A	US 5 484 576 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 16 January 1996 (1996-01-16) column 3, line 21 - line 41 column 6, line 29 - line 61 column 8, line 43 - column 9, line 34 examples 1-3 claims 1,12; figures 18,19 --- -/-	1,6,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2001

Date of mailing of the international search report

18/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11016

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 110 564 A (HERBORT HANS-JOACHIM) 5 May 1992 (1992-05-05) the whole document ----	1,2,5-8
A	EP 0 154 674 A (LINDE AG) 18 September 1985 (1985-09-18) cited in the application page 7, line 13 -page 10, line 28 claims 1-18; figures 1,3 -----	1-3,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 00/11016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2458756 A	11-01-1949	NONE	
GB 330872 A		NONE	
US 5484576 A	16-01-1996	DE 4207905 A EP 0560157 A JP 6154588 A	16-09-1993 15-09-1993 03-06-1994
US 5110564 A	05-05-1992	DE 3813863 A AU 614588 B AU 3166489 A DE 58902848 D EP 0339251 A ES 2035972 T	02-11-1989 05-09-1991 26-10-1989 14-01-1993 02-11-1989 01-05-1993
EP 0154674 A	18-09-1985	DE 3402713 A AT 32437 T DE 3469275 D	08-08-1985 15-02-1988 17-03-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J8/06 B01J19/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 458 756 A (WATSON CHARLES C) 11. Januar 1949 (1949-01-11) das ganze Dokument ----	1
A	GB 330 872 A (FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) 19. Juni 1930 (1930-06-19) das ganze Dokument ----	1-3,6
A	US 5 484 576 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 16. Januar 1996 (1996-01-16) Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 61 Spalte 8, Zeile 43 - Spalte 9, Zeile 34 Beispiele 1-3 Ansprüche 1,12; Abbildungen 18,19 ----- -/--	1,6,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 110 564 A (HERBORT HANS-JOACHIM) 5. Mai 1992 (1992-05-05) das ganze Dokument ---	1,2,5-8
A	EP 0 154 674 A (LINDE AG) 18. September 1985 (1985-09-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 13 -Seite 10, Zeile 28 Ansprüche 1-18; Abbildungen 1,3 -----	1-3,6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2458756 A	11-01-1949	KEINE	
GB 330872 A		KEINE	
US 5484576 A	16-01-1996	DE 4207905 A EP 0560157 A JP 6154588 A	16-09-1993 15-09-1993 03-06-1994
US 5110564 A	05-05-1992	DE 3813863 A AU 614588 B AU 3166489 A DE 58902848 D EP 0339251 A ES 2035972 T	02-11-1989 05-09-1991 26-10-1989 14-01-1993 02-11-1989 01-05-1993
EP 0154674 A	18-09-1985	DE 3402713 A AT 32437 T DE 3469275 D	08-08-1985 15-02-1988 17-03-1988

This Page Blank (uspto)